

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-270942

(43)Date of publication of application : 06.11.1990

(51)Int.Cl.

C22C 38/00
B22D 11/00
C21D 8/00
C22C 38/44

(21)Application number : 01-233030

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 11.09.1989

(72)Inventor : UEDA MASANORI

(54) HIGH-PURITY AND HIGH-CLEANLINESS STAINLESS STEEL EXCELLENT IN CREVICE CORROSION RESISTANCE AND RUST RESISTANCE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high-purity and high-cleanliness stainless steel excellent in crevice corrosion resistance and rust resistance by subjecting a molten steel which has a prescribed composition and in which cleanliness consisting of the sum of oxide-type inclusions and sulfide-type inclusions is regulated to a specific value or below to continuous casting under the prescribed temp. conditions and then to hot rolling.

CONSTITUTION: A molten steel which has a composition containing, by weight, 0.01-0.1% C, \leq 3% Si, \leq 2% Mn, 14-26% Cr, 0.005-0.2% N, \leq 0.02% P, \leq 0.001% S, 0.02-0.2% Al, \leq 0.003% O, further one or more kinds among \leq 3% Mo, \leq 2% Cu, and \leq 2% Ni, and \leq 0.01% B and in which cleanliness consisting of the sum of oxide-type inclusions and sulfide-type inclusions is regulated to \leq 0.02% is continuously cast under the temp. condition in which \leq 45° C, and the resulting cast slab is heated to or held at \leq 1230° C, followed by hot rolling. By this method, an inexpensive ferritic stainless steel having superior workability as well as the above properties can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特許公報 (B2) 平4-65141

⑬ Int. Cl. 5

C 22 C 38/00
 B 22 D 11/00
 11/10
 C 22 C 38/20
 38/54

識別記号

302 Z

庁内整理番号

7217-4K
 B 7362-4E
 C 8823-4E

⑭ 公告 平成4年(1992)10月19日

発明の数 5 (全11頁)

⑬ 発明の名称 耐隙間腐食性、耐錆性のすぐれた高純、高清淨ステンレス鋼とその
製造方法

⑭ 特 願 平1-233030

⑬ 公 開 平2-270942

⑭ 出 願 昭58(1983)3月8日

⑬ 平2(1990)11月6日

⑭ 特 願 昭58-37884の分割

⑬ 発明者 上田 全紀 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式
会社生産技術研究所内

⑬ 出願人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑭ 代理人 弁理士 大関 和夫

審査官 影山 秀一

1

2

⑬ 特許請求の範囲

1 重量%でC: 0.01~0.1%、Si: 3%以下、
 Mn: 2%以下、Cr: 14~26%、N: 0.005~0.2%、P: 0.02%以下、S: 0.001%未満、Al: 0.02~0.2%、O: 0.003%未満、さらにMo: 3%以下、Cu: 2%以下、Ni: 2%以下の1種または2種以上、およびB: 0.01%以下を含み、残部実質的にFeからなり、酸化物系介在物と硫化物系介在物の和よりなる清浄度が0.02以下であることを特徴とする耐隙間腐食性、耐錆性のすぐれた高純、高清淨ステンレス鋼。

2 重量%でC: 0.01~0.1%、Si: 3%以下、
 Mn: 2%以下、Cr: 14~26%、N: 0.005~0.2%、P: 0.02%以下、S: 0.001%未満、Al: 0.02~0.2%、O: 0.003%未満、さらにMo: 3%以下、Cu: 2%以下、Ni: 2%以下の1種または2種以上、Ti: 0.6%以下、V: 0.02~0.5%、Nb: 0.02~0.2%の1種または2種以上を含み、残部実質的にFeからなり、酸化物系介在物と硫化物系介在物の和よりなる清浄度が0.02以下であることを特徴とする耐隙間腐食性、耐錆性のすぐれた高純、高清淨ステンレス鋼。

3 重量%でC: 0.01~0.1%、Si: 3%以下、
 Mn: 2%以下、Cr: 14~26%、N: 0.005~0.2%

%、P: 0.02%以下、S: 0.001%未満、Al: 0.02~0.2%、O: 0.003%未満、さらにMo: 3%以下、Cu: 2%以下、Ni: 2%以下の1種または2種以上、およびB: 0.01%以下を含み、残部実質的にFeからなり、酸化物系介在物と硫化物系介在物の和よりなる清浄度が0.02以下であることを特徴とする耐隙間腐食性、耐錆性のすぐれた高純、高清淨ステンレス鋼。

4 重量%でC: 0.01~0.1%、Si: 3%以下、
 Mn: 2%以下、Cr: 14~26%、N: 0.005~0.2%、P: 0.02%以下、S: 0.001%未満、Al: 0.02~0.2%、O: 0.003%未満、さらにMo: 3%以下、Cu: 2%以下、Ni: 2%以下の1種または2種以上、Ti: 0.6%以下、V: 0.02~0.5%、

Nb: 0.02~0.2%の1種または2種以上、およびB: 0.01%以下を含み、残部実質的にFeからなり、酸化物系介在物と硫化物系介在物の和よりなる清浄度が0.02以下であることを特徴とする耐隙間腐食性、耐錆性のすぐれた高純、高清淨ステンレス鋼。

5 重量%でC: 0.01~0.1%、Si: 3%以下、
 Mn: 2%以下、Cr: 14~26%、N: 0.005~0.2%、P: 0.02%以下、S: 0.001%未満、Al: 0.02~0.2%、O: 0.003%未満、さらにMo: 3%以

下、Cu: 2%以下、Ni: 2%以下の1種または2種以上を含み、残部実質的にFeからなり、酸化物系介在物と硫化物系介在物の和よりなる清浄度が0.02以下である溶鋼を、 $\Delta T \leq 45^{\circ}\text{C}$ の铸造温度条件下で連続铸造し、得られた铸片を1230°Cを超えない温度に加熱あるいは保熱した後、熱間圧延することを特徴とする耐隙間腐食性、耐锈性のすぐれた高純、高清净ステンレス鋼の製造方法。
ここで $\Delta T = (\text{連続铸造時のタンディッシュにおける溶鋼温度}^{\circ}\text{C}) - (\text{溶鋼の凝固温度}^{\circ}\text{C})$

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐食性、就中耐隙間腐食性、耐锈性に優れかつ、加工性に優れた高純、高清净フェライト系ステンレス鋼およびそれを安価に製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

17%Cr鋼を主とするフェライト系ステンレス鋼は、安価であるという利点を活かして、従来、主として薄板として広く使用されてきたが、18%Cr-8%Ni鋼に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼に比較して耐食性、加工性の点でかなり劣る。

わけても、耐食性の面では、大気中或は自然に存在する水、水道水若しくは温水等の比較的緩やかな条件下で使用される場合でも、溶接部や加工を受けた部分では容易に発锈しました、母材部でも耐食性に難点がある。フェライト系ステンレス鋼の用途を拡大するためには、耐食性を大幅に改善することが要請される。また、加工性の面においても、絞り性、張り出し性を改善する必要がある。

従来、フェライト系ステンレス鋼の耐食性や加工性を改善するために、多くの研究がなされた結果、主として合金添加による方法によって特性が改善されてきた。

耐食性に関しては、使用環境によってその要求程度が異なり、一律に基準を決めることはできない。従つて、用途によってMo、Cu、Ni、Ti、Nb等を選択添加することが知られており、実用化されてきた。

一方、加工性の改善に関しては、Ti、B、Alの添加、C、Nの低減、熱間圧延条件、熱処理条件およびこれらの組み合わせが検討されてきた。

しかしながら、合金添加によって鋼の特性を改善する従来技術によるときは、製造コストを高くするほか、製造プロセスの簡略化を阻害し製造日数を長くし、この面からも製造コストを上昇させる。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、従来技術における問題点を解決すべく、高純、高清净鋼精練技術を活用して、耐食性に優れかつ加工性に優れた安価なフェライト系ステンレス鋼およびその製造方法を提供することを目的としてなされた。

(課題を解決するための手段)

本発明の要旨とするところは下記のとおりである。

15 (1) 重量%でC: 0.01~0.1%、Si: 3%以下、Mn: 2%以下、Cr: 14~26%、N: 0.005~0.2%、P: 0.02%以下、S: 0.001%未満、Al: 0.02~0.2%、O: 0.003%未満、さらにMo: 3%以下、Cu: 2%以下、Ni: 2%以下の1種または2種以上を含み、残部実質的にFeからなり、酸化物系介在物と硫化物系介在物の和よりなる清浄度が0.02以下であることを特徴とする耐隙間腐食性、耐锈性のすぐれた高純、高清净ステンレス鋼。

25 (2) 重量%でC: 0.01~0.1%、Si: 3%以下、Mn: 2%以下、Cr: 14~26%、N: 0.005~0.2%、P: 0.02%以下、S: 0.001%未満、Al: 0.02~0.2%、O: 0.003%未満、さらにMo: 3%以下、Cu: 2%以下、Ni: 2%以下の1種または2種以上、Ti: 0.6%以下、V: 0.02~0.5%、Nb: 0.02~0.2%の1種または2種以上を含み、残部実質的にFeからなり、酸化物系介在物と硫化物系介在物の和よりなる清浄度が0.02以下であることを特徴とする耐隙間腐食性、耐锈性のすぐれた高純、高清净ステンレス鋼。

35 (3) 重量%でC: 0.01~0.1%、Si: 3%以下、Mn: 2%以下、Cr: 14~26%、N: 0.005~0.2%、P: 0.02%以下、S: 0.001%未満、Al: 0.02~0.2%、O: 0.003%未満、さらにMo: 3%以下、Cu: 2%以下、Ni: 2%以下の1種または2種以上、およびB: 0.01%以下を含み、残部実質的にFeからなり、酸化物系介在物と硫化物系介在物の和よりなる清浄度が

0.02以下であることを特徴とする耐隙間腐食性、耐錆性のすぐれた高純、高清淨ステンレス鋼。

(4) 重量%で C : 0.01~0.1%、Si : 3%以下、Mn : 2%以下、Cr : 14~26%、N : 0.005~0.2%、P : 0.02%以下、S : 0.001%未満、Al : 0.02~0.2%、O : 0.003%未満、さらにMo : 3%以下、Cu : 2%以下、Ni : 2%以下の1種または2種以上、Ti : 0.6%以下、V : 0.02~0.5%、Nb : 0.02~0.2%の1種または2種以上、およびB : 0.01%以下を含み、残部実質的にFeからなり、酸化物系介在物と硫化物系介在物の和よりなる清浄度が0.02以下であることを特徴とする耐隙間腐食性、耐錆性のすぐれた高純、高清淨ステンレス鋼。

(5) 重量%で C : 0.01~0.1%、Si : 3%以下、Mn : 2%以下、Cr : 14~26%、N : 0.005~0.2%、P : 0.02%以下、S : 0.001%未満、Al : 0.02~0.2%、O : 0.003%未満、さらにMo : 3%以下、Cu : 2%以下、Ni : 2%以下の1種または2種以上を含み、残部実質的にFeからなり、酸化物系介在物と硫化物系介在物の和よりなる清浄度が0.02以下である溶鋼を、 $\Delta T \leq 45^{\circ}\text{C}$ の鋳造温度条件下で連続鋳造し、得られた鋳片を1230°Cを超えない温度に加熱あるいは保熱した後、熱間圧延することを特徴とする耐隙間腐食性、耐錆性のすぐれた高純、高清淨ステンレス鋼の製造方法。

ここで $\Delta T = (\text{連続鋳造時のタンディツシユにおける溶鋼温度}^{\circ}\text{C}) - (\text{溶鋼の凝固温度}^{\circ}\text{C})$ 以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明者等は、鋼の精錬技術、就中S、P、O等の含有量を極めて低くし得る高純化精錬技術に注目し、合金添加量を極力少なくして、フェライト系ステンレス鋼の耐食性、加工性を向上させ、製造プロセスを簡略化することを指向して多くの研究を行つてきた。

その結果、フェライト系ステンレス鋼中のS、P、Oを低減しさらに、酸化物系介在物および硫化物系介在物を極めて低い水準に低減できる高純化精錬技術が、上記の狙いに合致することを見出し、本発明を完成させたものである。

フェライト系の高級ステンレス鋼を得るために、不純物であるC、Nを低減する技術が進んで

おり、C+N量で0.01%程度のステンレス鋼が実用化されているけれども、本発明者等は、C、Nの役割を十分解明した上で、これらを有効に活用する方向で成分系を検討したものであり、この点は本発明の特徴である。

高純化精錬技術は、 $\text{CaC}_2 + \text{CaF}_2$ 系のフラツクス等の溶鋼中への吹き込みにより、ステンレス鋼でもS $\leq 10\text{ppm}$ 、P $\leq 200\text{ppm}$ とすることを低コスト下に可能ならしめる技術であり、さらにCやNの低減も既に工業的規模で実現されている。

本発明者等は、これらの高純化精錬技術に着目しつつ、製造プロセスの検討を加えたわけであるが、17%Cr系のフェライト系ステンレス鋼の耐食性特に発錆性を電気化学的に検討した結果、

Cl⁻による不動態破壊に対する抵抗を強くするのに、Pを低減することが極めて有効であることを見出した。一方、Sを低減すると、17%Cr系フェライト系ステンレス鋼の不動態化特性を大幅に改善し、さらに前記Pの低減化との相乗効果によって、Cl⁻による不動態破壊に対する抵抗を大幅に向上させ得ることがわかつた。

低S鋼ではさらに、溶鋼をAl或いはTi等によって脱酸することにより、硫化物系介在物や酸化物系介在物の浮上を容易にし、極めて清浄度の高い鋼を得ることができる。

こうして得られたフェライト系ステンレス鋼は、耐食性全般、耐隙間腐食性、さらには曲げ性等が改善されたものであることが明らかになつた。

以上の技術的知見を得た実験事実を、以下に述べる。

本発明者等は、17%Cr系フェライト系ステンレス鋼を中心に、真空溶解炉で低O、低P、低Sに注目した合金を溶製するとともに、熱間圧延における材料加熱温度、熱間圧条件、熱延板焼純条件、冷間圧条件、最終焼純条件等を加味して、製品の耐食性、加工性について検討した。製品板厚は、0.7mmである。

耐食性に関しては、得られたこれらの製品について、電気化学的測定はもとより各種浸漬試験を行つた。その結果、耐食性に対しては、プロセス条件の影響は顕著ではなく、合金組成の影響が大きいことが明らかになつた。特に、第1図に示すように、Pを200ppm以下、Sを10ppm未満とす

ることによつて、この種の合金の不動態化特性ならびにCl⁻による不動態破壊に対する抵抗を大幅に向上させ得ることを見出した。

第1図において

第1図 a : 曲線1の鋼中、P : 50ppm、S : 5ppm
 曲線2の鋼中、P : 30ppm、S : 9ppm
 曲線3の鋼中、P : 50ppm、S : 60ppm
 曲線4の鋼中、P : 50ppm、S : 140ppm

第1図 b : 曲線1の鋼中、P : 50ppm、S : 8ppm
 曲線2の鋼中、P : 100ppm、S : 8ppm
 曲線3の鋼中、P : 150ppm、S : 8ppm
 曲線4の鋼中、P : 250ppm、S : 8ppm
 曲線5の鋼中、P : 340ppm、S : 8ppm

であり、Sが10ppm以上の第1図a、曲線3, 4、Pが200ppm以上の第1図b曲線4, 5の結果からCl⁻による不動態破壊電位Vが負側になつておらず、不動態特性が劣ることが分る。これらの結果は、隙間腐食試験に顕著に現れ、第2図に示すように、S : 10ppm未満、P : 200ppm以下で顕著な効果を示す。

第2図は、17%Cr系ステンレス鋼板間に発生する隙間腐食試験における、低S化、低P化の効果をみたもので、試験条件として、600ppm Cl⁻、10ppm Cu²⁺、80°C × 14日、空気吹き込みを行い、隙間内の深い所5箇所の平均深さを隙間腐食最大深さ (mm) としてプロットしたものである。P : 300ppmでは、Sが10ppm未満でも隙間腐食が深いことがわかる。

Sを低減するにつれて、鋼中の非金属介在物は顕著に減少し、S : 10ppmを境にして熱間圧延鋼材中にA系の介在物(硫化物系、硫化物+酸化物系介在物)は認められなくなり、Alおよび/またはTi等による脱酸と組合せることにより、B系、C系介在物(何れも酸化物系介在物)も浮上し易くなるとともに鋼中のOは低くなり、非金属介在物の極めて少ない清浄度0.02以下の鋼材となる。清浄度の測定は、JISに依つた。この挙動に対応して、3.5%NaCl溶液中での孔食電位も大幅に貴となる。

以上の現象を図示したのが第3図であり、17%Cr系ステンレス鋼の低S化による介在物清浄度(第3図の下図)と孔食電位(第3図の上図)の

変化を示している。

第3図の下図は、17%Cr系ステンレス鋼の50kg鋼塊のSと介在物清浄度の関係を示しており、A系介在物(●印)とB、C系介在物(口印)の合成清浄度を点線で表している。また、第3図の上図は、17%Cr系ステンレス鋼製品板を#600研磨面で測定した孔食転位VとSの関係を示しており、S : 10ppm未満で大幅に貴になつてることがわかる。

第4図に、17%Cr系ステンレス孔の発錆抵抗に対するS、PおよびOの影響を示す。Oが30ppm未満であると、P : 200ppm以下、S : 10ppm未満の条件下で、清浄度を0.02以下にした場合に発錆ランクが急激に上昇することがわかる。

即ち、かかる高純、高清浄度フェライト系ステンレス鋼は、活性溶解挙動や耐孔食性、耐隙間腐食性等の基本的な耐食性を向上させ、大気中での発錆をシミュレートした改良塩水テスト結果を良好ならしめる。なお、第4図は、0.5%NaCl+0.2%H₂O₂の30°C溶液による改良塩水テスト結果を示すものである。

耐食性の大幅な向上は、上述の高純、高清浄度化と、各種耐食性に有効な元素の少量添加で一層確実なものとなる。本発明者等は各種の用途を想定して、Cr、Ni、Mo、Cu、Ti、Al、Nb、Si、V等の元素の添加効果を検討し、さらに、C、Nは添加元素として有効活用の方向で検討した。

中性に近い腐食環境下での加速テストとして、

4%NaCl+0.2%H₂O₂、60°Cでの浸漬試験を実施した。これらの結果から、Cr量(第5図)、Mo、Cu、Ni、V、Ti等の添加効果(第6図)が、低S、低P、低Oの合金で一層顕著に現れることが判明した。こうして低P、低S、低Oの高純化鋼は、それ自体で耐食性に効果を示すが、Mo、Cu、Ni等の合金元素添加の効果を一層顕著なものとし、これら高価な合金元素の添加量を低減し得ることが始めて明らかとなつた。

フェライト系ステンレス鋼製品の加工性についての要請に関しては、曲げ性さらには冷間加工後の曲げ性ならびに用途によつては深絞り性および絞り時のリッジング特性について検討した。先ず、曲げ性については、プロセス条件の影響は小さく、合金組成の影響が大きい。特に、製品板に

30%程度の冷間加工を加えた後、圧延方向に直角な方向の密着曲げをする加工C曲げテストにおいて、合金によって割れが発生した。明らかに、S : 0.001% (10ppm) 未満、O : 0.003% (30ppm) 未満でかつ、P : 0.02% (200ppm) 以下の合金には、圧延方向に直角な方向の密着曲げをする加工C曲げテストにおいて、割れは全く発生しなかつた。

フェライト系ステンレス鋼製品の深絞り特性は、 r 値を求めてこの値によって評価した。製品板から、それぞれ圧延方向、圧延方向に直角な方向、圧延方向に45°方向の規定の引張試験片を採取し、 r 値を測定し r 値を求めた。

また、圧延方向の規定の引張試験片に20%の引張歪を与えた後、発生したリッジングの高さを粗度計によって測定した。

フェライト系ステンレス鋼板におけるリッジング、 r 値に対して、合金組成はもとより、熱間圧延条件やその後の熱処理の影響が大きいことは、よく知られている。高清淨度鋼に対しても、特に熱延板焼純の影響は大きく、850~1050°Cの温度域ヘストリップを急速加熱する連続焼純法による場合、従来のベル型焼純炉による場合、熱延板焼純を省略した場合について、リッジング、 r 値に対する影響を検討した。

その結果、基本的には従来の知見と同じ結果が得られ、C、Nは適量の活用が有効であることが明らかとなつた。かくして、高純、高清淨度鋼においても、リッジング、 r 値に対して、合成組成、熱間圧延条件、熱延板焼純が影響することが判明した。

深絞り特性に優れた製品を得るには、Al、Tiを添加することや熱延板焼純の効果を活用すべきである。

また、高純、高清淨度鋼においては、特に鋳造時の細粒化、熱間圧延における材料の加熱温度の適正化が、製品のリッジング、 r 値にとって重要な管理ポイントであることが判明した。これは、高純度合金においては、粒が成長し易く粗大化する傾向が強いためである。即ち、高純、高清淨度鋼においては、鋳造組織を微細化するために、鋳造時の溶鋼の過熱度 ΔT (°C) (ΔT =タンディッシュにおける溶鋼温度-溶鋼の凝固温度(計算値))を小さくする必要がある。具体的には、

ΔT (°C)≤45°Cが必要である。一方、熱間圧延における材料加熱温度は、粒の粗大化防止の観点から、1230°C以下とする必要がある。

上に述べたように、特に、製品特性にとって有害な不純物であるPとSを、CaC₂系のフラックスによって従来水準よりも大幅に低減し得る進歩した精錬技術をベースに、さらにOを低減し高純、高清淨度化することによって製品の不働態化能力を向上せしめるとともに優れた耐食性を有せしめることができた。また、高純、高清淨度化することによって、Mo、Ca、Ni等の元素の添加効果を顕著なものとすることができます、添加量を少なくすることができる。さらに、低S化、低O化によって、厳しい曲げ加工に十分耐える鋼とすることができる。

低P、低S、低O化された高純、高清淨度フェライト系ステンレス鋼においては、薄板製品の加工性を向上させるためのAl、Tiの添加効果が顕著であり、C、Nの適量添加の効果と併せ、少量の添加で大幅な特性改善効果をもたらすことが明らかとなつた。

次に、本発明の高純、高清淨フェライト系ステンレス鋼の成分限定理由を説明する。

C : Cは、低P、低S、低O化された鋼においては耐食性、加工性の向上に有効であり、この観点から0.01~0.1%の範囲で添加する。0.01%未満では製品の加工性が劣化し、0.1%を超えて添加すると、製品の耐食性を損なう。

Si : Siは、低P、低S、低O化された鋼においては耐食性を若干改善し、加工性には影響しない。3%を超えて添加すると、鋼を硬化させる。従つて、3%以下とした。

Mn : Mnは、鋼の耐食性にとって低い含有量が望ましく、この観点から2.0%以下とした。

Cr : Crは、フェライト系ステンレス鋼に不可欠の元素であり、14~26%の添加によって、耐食性を大幅に向上させる。14%未満では添加効果が不十分であり、26%を超えて添加すると、加工性を劣化させる。

N : Nは、高純、高清淨度フェライト系ステンレス鋼の耐食性を向上させる。しかし、鋼の加工性の観点からは0.2%以下の添加量であることが望ましい。従つて、0.005~0.2%とした。

P : Pは、フェライト系ステンレス鋼の不働態特

性、特にCl⁻による不動態破壊に対する抵抗特性を害するから、その含有量は可及的に低いほど良い。この観点から、0.02% (200ppm) 以下でなければならない。

S : Sは、フェライト系ステンレス鋼の不動態特性を害するから、その含有量は可及的に低いほど好ましい。この観点から、0.001%未満でなければならない。

Al : Alは、低P、低S、低O化されたフェライト系ステンレス鋼において、0.02~0.2%の含有量で製品のr値を大幅に改善しつつ、鋼の清浄度を良好ならしめる。0.02%に満たない添加量では添加効果が不十分であり、0.2%を超えて添加すると、製品のリツジング性を劣化させる。

O : Oは、S : 0.001(10ppm) 未満の鋼においては酸化物系介在物を形成し、製品の耐錆性、耐孔食性を劣化させるから、その含有量は可及的に低いことが望ましい。従つて、0.003% (30ppm) 未満とした。S : 0.001%未満の鋼においては、硫化物がなくなり酸化物の浮上性が良好となる。

Mo、Cu、Ni、Mo、Cu、Niは、低P、低S、低O化された高純、高清浄度フェライト系ステンレス鋼において、少量の添加によって鋼の耐食性を顕著に改善する。しかしながら、Mo、Cu、Niはそれぞれ3%、2%、2%で効果が飽和し、これらの値を超える量を添加するとコスト面で不利となる。

Ti、Nb、V : Ti、Nb、Vは、炭窒化物形成元素であつて、低P、低S、低O化された高純、高清浄度フェライト系ステンレス鋼において、それぞれ0.6%以下、0.02%~0.2%、0.02%~0.5%の添加により微細な炭窒化物を析出せしめ、それによつて鋼の耐食性を向上させる。わけてもTiは、加工性をも改善しさらに、清浄度を向上させる。

B : Bは、低P、低S、低O化された高純、高清浄度フェライト系ステンレス鋼において、少量の添加によつて鋼の加工性を改善する。この観点から0.01%以下の範囲で添加する。0.01%を超えて添加すると、鋼の耐食性を劣化させる。鋼の清浄度について：硫化物系或は酸化物系の非金属介在物は、製品の用途において孔食の起点

5

10

15

20

25

30

35

40

となりまた、発錆を加速する。さらに、曲げ性を劣化させるから、清浄度は可及的に低い（クリーンにする）ことが望ましい。低S化したフェライト系ステンレス鋼を溶製した後、AlやTiによる脱酸を行い、酸化物が浮上する時間をとることによつて、熱延板での清浄度を0.02以下とする必要がある。

铸造時の溶鋼の過熱度ΔT(℃)：溶鋼の铸造温度は、低S、低P、低O化した鋼においては、ΔT(℃)≤45℃とする必要がある。ΔT(℃)が45℃を超えると、粒が粗大化し易く、所期の加工性をもつ製品が得られない。

(実施例)

高純ステンレス合金の溶製は、溶銑予備処理さ

れた溶銑を使用し、Fe-Cr合金を添加して150T 転炉で溶製し、Cレベルが0.2%程度で出鋼し、取鍋にてCaC₂系のフラックスを吹込み、Pを0.015%未満、Sを0.001%未満とした後、VOD炉で仕上脱炭した。その後更に脱硫フラックスで脱

硫した後、AlあるいはTiを吹込み脱酸し、介在物を浮上させた後、連続铸造して200mm厚CCスラブとし、一部はインゴットとした。連続铸造の場合、铸造条件はΔT≤45℃を満たすように注入しスラブとした。インゴットは分塊圧延しスラブと

した。このスラブの熱延加熱温度は1100℃とし、熱延条件は仕上圧延開始温度を900℃以下に制御する低温圧延とし、3mm厚のホットコイルとした。その後連続焼純で1000℃に急速加熱することからなる熱延板焼純を施し、連続酸洗した。冷間

圧延はすべて1回冷延で0.7mmまで圧延し、850℃の最終焼純をし、酸洗し、製品板を得た。比較材としては通常条件で製造されているステンレス薄板を使用した。

得られた製品の結果は表1の通りである。

本発明鋼はCaC₂系の高純化処理により、すべてS : 0.001%未満、P : 0.02%以下、O : 0.003%未満を満たしている。更に熱延板で測定した介在物清浄度もきわめてすぐれている。これらの製品の特性試験結果は表2の通りで耐食特性、加工性を中心に、すぐれた使用性能が得られ、本発明の効果が確認された。

以上の如く、本発明鋼は基本特性である耐食性を主とした使用特性に対する合金の高純化、高清浄度化の影響を明らかにし、更に有効な少量の添

加元素と組合せた結果得られたものであり、更にその製造方法については連続鋳造に際しての鋳造条件及び鋳片の加熱温度条件を規制することを要件とするものであるが、本発明以外の製造条件、例えば連続鋳造と熱間圧延を直結するCC-DRプロセスあるいはCC-ホットチャージプロセスにより製造されても、本発明鋼の基本特性は変らず所期の特性を發揮しうることは明らかである。又光輝焼純等の製品においてもすぐれた特性を示す。

表1. 本発明鋼の実施例と従来鋼の化学成分、清浄度(熱延板)

区分	化学成分(wt%)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	N	Al	O	Mo	Cu
本発明 鋼	① 0.066	0.59	0.06	0.011	0.0005	15.1	0.013	0.035	0.0019	—	—
	② 0.072	1.88	0.62	0.014	0.0007	16.9	0.009	0.031	0.0022	—	—
	③ 0.017	0.16	0.13	0.017	0.0007	19.3	0.011	0.029	0.0016	—	—
	④ 0.056	0.22	0.17	0.010	0.0009	16.7	0.026	0.096	0.0018	0.91	—
	⑤ 0.055	0.26	0.22	0.010	0.0004	24.9	0.14	0.18	0.0010	1.33	0.91
	⑥ 0.010	0.11	0.08	0.009	0.0009	18.9	0.009	0.062	0.0019	2.1	0.3
	⑦ 0.044	0.22	0.08	0.016	0.0008	17.2	0.018	0.030	0.0020	—	—
	⑧ 0.050	0.32	0.11	0.018	0.0008	17.4	0.022	0.022	0.0026	—	—
	⑨ 0.036	0.41	0.20	0.011	0.0003	18.2	0.036	0.026	0.0019	—	1.3
	⑩ 0.010	0.11	0.08	0.009	0.0009	18.9	0.009	0.062	0.0019	2.1	0.3
従来鋼	1 0.033	0.69	0.33	0.022	0.0053	16.4	0.022	0.061	0.0042	—	—
	2 0.009	0.16	0.07	0.026	0.0081	18.9	0.009	0.032	0.0055	—	—
	3 0.058	0.37	0.22	0.027	0.0044	16.1	0.019	0.031	0.0048	0.99	—

区分	化学成分(wt%)					清浄度(JIS 60×400)		
	Ni	Ti	V	Nb	B	硫化物	酸化物	Total
本発明 鋼	① 0.11	0.21	0.022	—	—	0	0.016	0.016
	② 0.44	—	—	0.15	—	0	0.015	0.015
	③ 0.10	0.42	—	—	0.003	0	0.011	0.011
	④ —	—	0.088	—	—	0	0.004	0.004
	⑤ —	0.02	0.26	—	—	0	0.008	0.008
	⑥ —	—	—	—	0.002	0	0.014	0.014
	⑦ 1.4	—	—	—	—	0	0.014	0.014
	⑧ 0.11	—	—	0.06	—	0	0.016	0.016
	⑨ —	—	0.35	—	—	0	0.018	0.018
	⑩ —	—	—	0.10	0.002	0	0.014	0.014
従来鋼	1 —	—	—	—	—	0.025	0.015	0.040
	2 —	—	—	—	—	0.052	0.030	0.082
	3 —	—	—	—	—	0.033	0.026	0.059

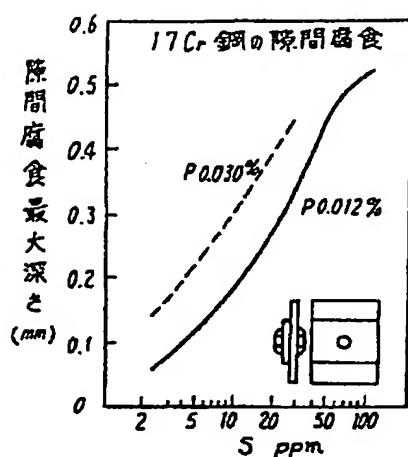
表2. 本発明鋼薄板及び従来鋼の特性試験結果

区分	耐食性の評価		加工曲げ性	r値	リッジング特性
	4%NaCl+0.2%H ₂ O ₂ 60°C × 24hr テスト g/m ² hr	30%冷間圧延 後C方向密着 曲げ			
本発明鋼	①	0.22	○(割れなし)	1.40	9
	②	0.29	○(〃)	1.18	7
	③	0.20	○(〃)	1.66	13
	④	0.17	○(〃)	1.20	15
	⑤	0.0	○(〃)	1.10	14
	⑥	0.06	○(〃)	1.0	13
	⑦	0.22	○(〃)	1.08	14
	⑧	0.27	○(〃)	1.12	15
	⑨	0.09	○(〃)	1.22	12
	⑩	0.06	○(〃)	1.0	13
	従来鋼	1	0.95	○(〃)	18
		2	0.55	△(微小割れ)	22
		3	0.54	△(〃)	26

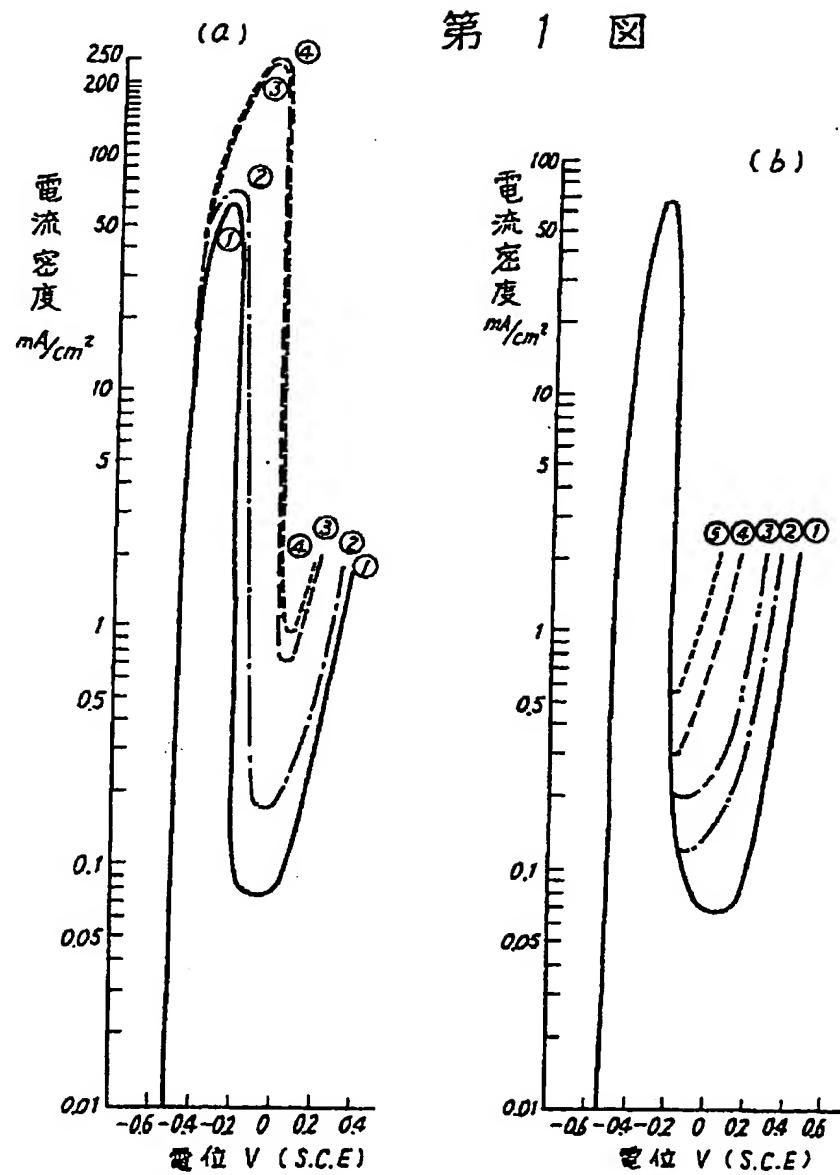
図面の簡単な説明

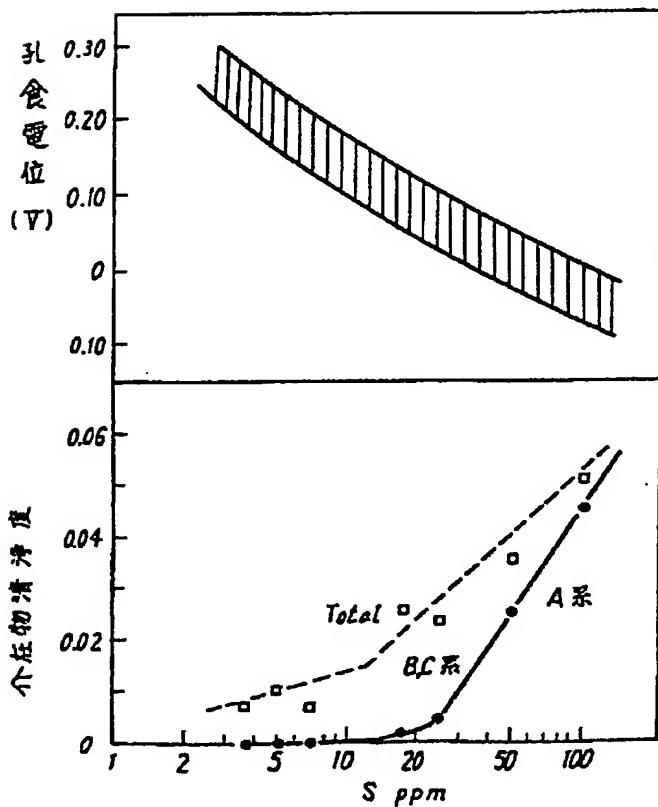
第1図a, bは17%Cr系ステンレス鋼のCl⁻を含む液(3%NaCl+5%H₂SO₄、30°C、Ar脱気)中での陽分極曲線に対するP、S量の影響を示す図、第2図は17%Cr系ステンレス鋼板間に発生する隙間腐食試験に対する低S化、低P化の効果を示す図、第3図は17%Cr系ステンレス鋼の低S化による介在物清浄度及び孔食電位の変化を示す図、第4図は17%Cr系ステンレス鋼の発錆抵抗に対するS、P、Oの影響を示す図、第5

図はFe-Cr合金の4%NaCl+0.2%H₂O₂、60°C中での耐食性に対するCr量及び高純合金の効果を示す図、第6図は17%Cr系ステンレス鋼(C0.03%、N0.01%)での各種添加元素の効果に25対する実用合金と高純合金の腐食速度(4%NaCl+0.2%H₂O₂、60°C中)の差を示す図である。第6図において、■実用合金(P0.03%、S0.005%、O0.005%) ■■■高純合金(P0.014%、S0.0007%、O0.0018%)



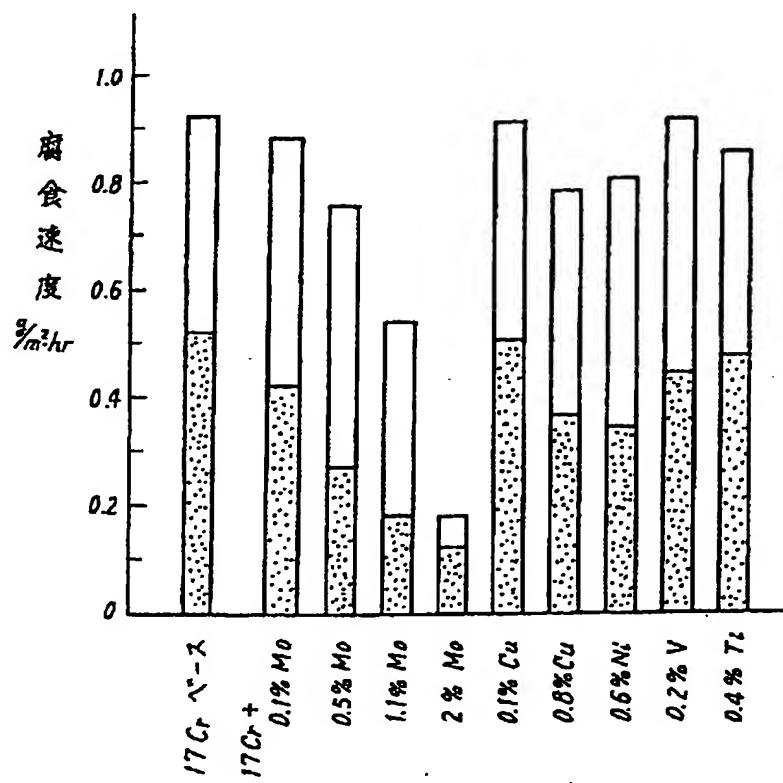
第2図



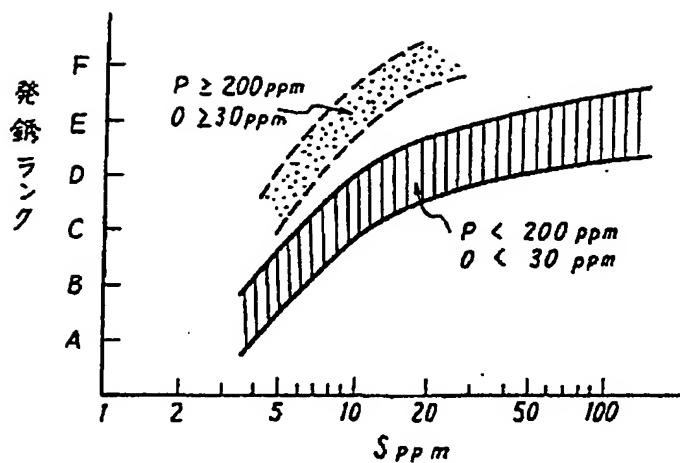


第3図

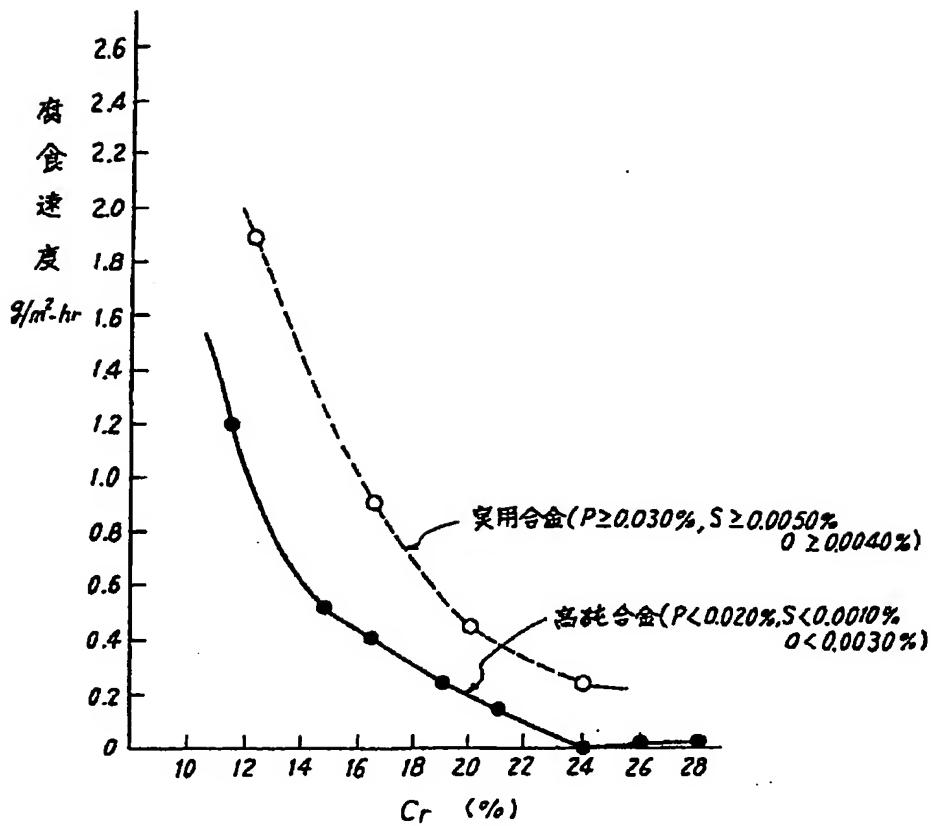
第6図



第 4 図



第 5 図



Basic Patent (Number,Kind,Date): JP 59166655 A2 840920

PATENT FAMILY:

Japan (JP)

Patent (Number,Kind,Date): JP 59166655 A2 840920

HIGH PURITY AND HIGH CLEANLINESS STAINLESS STEEL EXCELLENT IN GAP
CORROSION RESISTANCE AND ANTI-RUST PROPERTY AND PREPARATION THEREOF
(English)

Patent Assignee: NIPPON STEEL CORP

Author (Inventor): UEDA MASANORI

Priority (Number,Kind,Date): JP 8337884 A 830308

Applic (Number,Kind,Date): JP 8337884 A 830308

IPC: * C22C-038/34; B22D-011/10; C22C-038/54

CA Abstract No: * 102(04)029793W

Derwent WPI Acc No: * C 84-272472

JAPIO Reference No: * 090017C000126

Language of Document: Japanese

Patent (Number,Kind,Date): JP 90018379 B4 900425

Patent Assignee: NIPPON STEEL CORP

Author (Inventor): UEDA MASANORI

Priority (Number,Kind,Date): JP 8337884 A 830308

Applic (Number,Kind,Date): JP 8337884 A 830308

IPC: * C22C-038/00; B22D-011/10; C21D-009/46; C22C-038/18

Language of Document: Japanese

INPADOC/Family and Legal Status

© 2006 European Patent Office. All rights reserved.

Dialog® File Number 345 Accession Number 9577978